

**Accession Nbr :**

1980-54142C [31]

**Title :**

Multilayer vessel having internal layer of polyacetal or polyphenylene - to give good chemical resistance, and also having external layer of polyolefin and intermediate layer contg. resins common to both

**Derwent Classes :**

A17 A25 A92 P73 Q32

**Additional Words :**

POLYETHYLENE@ POLYPROPYLENE@ POLYSULPHIDE  
POLYOXYMETHYLENE

**Patent Assignee :**

(TOPP ) TOPPAN PRINTING CO LTD


**Nbr of Patents :**


2

**Nbr of Countries :**

1

**Patent Number :**

 JP55079233 A 19800614 DW1980-31 \*

 JP85037790 B 19850828 DW1985-38

**Priority Details :**

1978JP-0150789 19781205

**IPC s :**

B32B-027/42 B65D-001/00

**Abstract :**

JP55079233 A

A multilayer hollow vessel consists of 3 layers: an internal layer consisting of a crystalline thermoplastic resin such as acetal homopolymer consisting of polyoxymethylene, acetal copolymer consisting of polyoxymethylene, or polyphenylene sulphide, and external layer consisting of crystalline polyolefin or a polymer mixt. obtd. by mixing the crystalline polyolefin with a noncombustible material, and an intermediate layer consisting of a resin mixt. used in the internal layer and the external layer.

The proportion (by wt.) of resin used for the internal layer to that for the external layer, in the intermediate layer is 5:95-95:5. The amt. of noncombustible material incorporated in the polyolefin used for the external layer is 10-50 wt. %.

The plastic vessel has superior chemical resistance to polyethylene or

polypropylene. It is less expensive than if made wholly of polyphenylene sulphide or acetal resin. Melt-viscosity is suitable for extrusion moulding.

**Manual Codes :**

CPI: A04-G01E A05-H02 A05-J05 A08-F A08-R A12-P01

**Update Basic :**

1980-31

**Update Equivalents :**

1985-38

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—79233

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 65 D 1/00  
B 32 B 27/42

識別記号

庁内整理番号  
6862—3E  
7166—4F

⑬ 公開 昭和55年(1980)6月14日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 多層中空容器

⑫ 発明者 水谷孝

東京都板橋区徳丸3—27—22

⑯ 特 願 昭53—150789

⑪ 出 願 人 凸版印刷株式会社

⑰ 出 願 昭53(1978)12月5日

東京都台東区台東1丁目5番1号

⑱ 発明者 風戸恵二

千葉市真砂5—13—20

明 細 書

1. 発明の名称

多層中空容器

2. 特許請求の範囲

(1) 内層がポリオキシメチレンからなるアセタールホモポリマー、ポリオキシメチレンからなるアセタールコポリマーまたはポリフェニレンスルファイドのいずれかからなる結晶性熱可塑性樹脂、外層が結晶性ポリオレフィンまたは該結晶性ポリオレフィンに不燃性無機質を添加したポリオレフィンおよび中間層が外層と内層に用いる樹脂の混合樹脂からなる多層中空容器。

(2) 中間層に用いる混合樹脂の混合比が重量比で、内層に用いた樹脂：外層に用いた樹脂 5：95～95：5である特許請求の範囲第1項記載の多層中空容器。

(3) 外層に用いるポリオレフィンへの不燃性無機質添加量が10～50重量%である特許請求の範囲第1項記載の多層中空容器。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐薬品性、防湿性の優れた多層中空容器に関するものであり、さらに詳しくは、内層が熱可塑性アセタール樹脂またはポリフェニレンスルファイド(以下PPS樹脂と称す)のいずれか一種からなる共押出し多層中空容器に関するものである。

従来農薬、燃料油および工業薬品(芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系)は、一般に広く用いられているポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン製の中空容器では、耐薬品性が不十分で、保存中容器の膨潤により内容物の減量があったり、経時後亀裂現象が生じやすく安全性の面からも使用に耐えないものであった。これらを改善するために有機薬品に対して優れた樹脂を用いた容器があった。

それらの中でアセタール樹脂やPPS樹脂からなる単層中空容器が試みられたが、これらの樹脂は、価格が高価であり、またアセタール樹脂は、溶液粘度が高いため通常の押出機では、大型容器

は成形し難かった。PPS樹脂は、アセタール樹脂とは逆に耐酸粘度が低いためドロダウンが激しく中空成形用樹脂としては、一般に用いられていない。

このため有機薬品の容器として、ガラス瓶や金属缶が一般的に用いられてきた。しかしこれらの容器は、使用後の廃棄の問題があり、これらの容器に替る容器が強く望まれていた。

本発明は、これら従来からの問題に鑑み、アセタール樹脂およびPPS樹脂の持つ優れた性質を生かし、しかも経済的に農薬、医薬、工業薬品等を長期保存可能にした多層中空容器である。

本発明は、内層がポリオキシメチレンからなるアセタールホモポリマー、ポリオキシメチレンからなるアセタールコポリマーまたはポリフェニレンスルファイドのいずれかからなる結晶性熱可塑性樹脂、外層が結晶性ポリオレフィンまたは該結晶性ポリオレフィンに不燃性無機質を添加したポリオレフィンおよび中間層が外層と内層に用いる樹脂の混合樹脂からなる多層中空容器である。

- 3 -

度ポリエチレン、ポリプロピレン及び上記結晶性ポリオレフィンを不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体によりグラフト変性された変性ポリオレフィンがある。

この変性ポリオレフィンは、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸またはその誘導体によりポリオレフィンを $10^{-4}$ ないし重量%グラフト変性させたポリオレフィンである。

この範囲で変性した樹脂は、他の樹脂との接着性が優れているだけでなく、ポリオレフィン本来の性質をできるだけ保持したものである。

また外層に用いる他の樹脂は、前述した結晶性ポリオレフィンに炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、石こう等の不燃性無機質を10～50重量%添加したポリオレフィンである。

成形加工性等の関係から添加量は35～50重量%の範囲がより好ましい。

中間層の混合樹脂は、内層に用いるアセタール樹脂またはPPS樹脂と外層に用いるポリオレフィン樹脂または不燃性無機質を添加したポリオレフィ

- 5 -

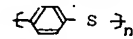
本発明に用いるアセタール樹脂は、ポリオキシメチレン $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$  ( $n$ : 整数) からなる主鎖を有する樹脂である。

この樹脂のうちホモポリマーは、強酸、弱酸、アルカリに侵されるが他の薬品には侵されない。またコポリマーは、強酸以外には、侵されない。

コポリマーの場合コポリマー成分として導入されるエチレン結合が分子の中間にも存在するので、熱、薬品などの原因で分解が始まってもポリオキシメチレンの主鎖の中で最初に遭遇するエチレン結合で分解が停止し、その後解重合が防止される。

このためコポリマーは、ホモポリマーと比較して、耐薬品性、安定性がより優れている。

ポリフェニレンスルファイド樹脂は、下記の構造式で示される樹脂である。



この樹脂は、アセタール樹脂よりも耐薬品性の優れた熱可塑性樹脂である。

外層に用いる結晶性ポリオレフィンとしては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密

- 4 -

度を重量比で5:95～95:5の範囲で混合したものである。

このような層構成であるので本発明の多層容器は、共押出し法より成形可能であり、成形後も層間の剥離現象もみられない。

ここで外層に不燃性無機質を充填したポリオレフィンを用いた場合、外層の剛性が増すため耐減圧変形に優れた燃焼カロリーも低下するので使用後の廃棄処理がより良好となる。

次に本発明の実施例について説明する。

#### < 実施例 1 >

外層に密度0.95 g/cm<sup>3</sup>、メルトインデックス0.5の低密度ポリエチレン、内層に密度1.4 g/cm<sup>3</sup>メルトインデックス1.5融点165℃のアセタールコポリマー、中間層に外層に用いた高密度ポリエチレンと内層に用いたアセタールコポリマーの混合樹脂を用い多層共押出しブロー成形機により重量40g、内容量500mlの3層中空成形容器を得た。この容器の肉厚は重量比で内層:中間層:外層=2:1:7であった。

- 6 -

中間層には、高密度ポリエチレンとアセタールコポリマーとを50：50の割合で混合した混合樹脂を用いた。

この時の層間の接合強度は、外層-中間層が250 g/15mm、中間層-内層が200 g/15mmであった。

またこの容器に各種薬品を充填し、耐薬品テストを行なった。この結果を表1に示す。

T字剥離、剥離速度300mm/min

※外層PPS：高密度ポリエチレン

#### <実施例2>

外層に実施例1で使用した高密度ポリエチレン、内層に密度1.25 g/cm<sup>3</sup>、融点280℃のポリフェニレンスルファイド（PPS樹脂）、中間層に高密度ポリエチレンとPPS樹脂との混合樹脂を用い、実施例1と同様に成形し、実施例1と同じ容器を成形した。

この容器の肉厚は重量比で内層：中間層：外層=2：1：7であった。

この時、中間層の高密度ポリエチレンとPPS

特開昭55-79233 (3)  
樹脂との混合比は50：50で、外層-中間層、中間層-内層の接合強度はそれぞれ150 g/15mm、200 g/15mmであった。

また得られた容器に各種薬品を充填し、耐薬品テストを行なった。この結果を表1に示す。

#### <比較例1>

外層に実施例1で用いた高密度ポリエチレン、中間層が密度0.94 g/cm<sup>3</sup>、ノルトインデックス0.8無水マレイン酸で変性した変性ポリエチレン、内層に6-ナイロンを用いて実施例1同様にして3層の容器を得た。

この容器を実施例1と同様にして耐薬品テストを行なった。

その結果は表2に示す。

#### <比較例2>

実施例1で用いた高密度ポリエチレンからなる単層の中空容器を得た。この容器を実施例1と同様にして耐薬品テストを行なった。この結果は表2に示す。

#### <実施例3>

-7-

外層に炭酸カルシウムを40重量%含有した密度1.3 g/cm<sup>3</sup>ノルトインデックス0.25の不燃性無機質充填高密度ポリエチレン、内層に実施例1で用いたアセタールコポリマー、中間層に実施例1で用いた高密度ポリエチレンとアセタールコポリマーを50：50の割合で混合した混合樹脂を用い、実施例1と同様に成形して3層の容器を得た。

この容器の肉厚は、重量比で内層：中間層：外層=2：1：7であった。

この容器と実施例1と比較例2で得られた容器で燃焼テスト、機械強度のテストを行なった。

この結果は、表3に示す。

1行削除

1行修正

1行修正

-8-

表1 耐薬品テスト

薬品名	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
無機酸	○	○	△	○
有機酸	○	○	△	○
塩酸	○	○	△	○
硫酸	○	○	△	○
硝酸	○	○	△	○
塩基	○	○	○	○
有機溶剤	○	○	○	○
ベンゼン	○	○	○	○
トルエン	○	○	○	○
キシレン	○	○	○	○
エタノール	○	○	○	○
オイル	○	○	○	○
食用油	○	○	○	○

○…良好

△…やや不良

×

…不良

表2 燃焼、機械的強度テスト

測定項目	単位	実施例1	比較例2	実施例3
燃焼カロリー	Kcal/kg	10,500	11,000	11,500
曲げ弾性率	kg/cm <sup>2</sup>	0.85×10 <sup>8</sup>	0.75×10 <sup>8</sup>	1.45×10 <sup>8</sup>
圧縮変形強度	mm Hg	180	140	290

1行修正

-9-

-10-